



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 101 04 740 A 1

⑯ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 08 F 26/10

(3)

DE 101 04 740 A 1

⑯ Aktenzeichen: 101 04 740.1  
⑯ Anmeldetag: 2. 2. 2001  
⑯ Offenlegungstag: 16. 8. 2001

⑯ Unionspriorität:  
00-34191 10. 02. 2000 JP  
⑯ Anmelder:  
Nippon Shokubai Co. Ltd., Osaka, JP  
⑯ Vertreter:  
Glawe, Delfs, Moll, Patentanwälte, 80538 München

⑯ Erfinder:  
Tomihisa, Daijo, Moriguchi, Osaka, JP; Harada, Nobuyuki, Saita, Osaka, JP; Naka, Akio, Saita, Osaka, JP; Kuriyama, Toshiaki, Saita, Osaka, JP; Shimasaki, Yuuji, Otsu, Shiga, JP; Nishibayashi, Hideyuki, Kobe, Hyogo, JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Herstellungsverfahren für ein Vinylpyrrolidon-Polymer  
⑯ Die vorliegende Erfindung stellt ein Herstellungsverfahren für ein Vinylpyrrolidon-Polymer bereit, wobei das Verfahren verhindert, daß die Polymerisationsreaktion von N-Vinylpyrrolidon durch Nebenprodukte (wie sie durch Kernmethylierung von N-Vinylpyrrolidon gebildet werden) oder  $\gamma$ -Butyrolacton behindert werden, und macht es deswegen möglich, ein Vinylpyrrolidon-Polymer zu gewinnen, das ein erwünschtes Molekulargewicht aufweist und nur kleine Mengen an Rest-Monomeren enthält, wobei das Vinylpyrrolidon-Polymer hervorragende Eigenschaften sogar dann zeigen kann, wenn das Vinylpyrrolidon-Polymer beispielsweise vernetzt wird, um es in ein wasserabsorbierendes Harz umzuwandeln. Das Herstellungsverfahren für ein Vinylpyrrolidon-Polymer umfaßt den Schritt, einen polymerisierbaren Monomerbestandteil oder polymerisierbare Monomerbestandteile zu polymerisieren, einschließlich N-Vinylpyrrolidon, wobei das verwendete N-Vinylpyrrolidon ein N-Vinylpyrrolidon mit einem  $\gamma$ -Butyrolactongehalt von nicht mehr als 500 ppm ist; und/oder das verwendete N-Vinylpyrrolidon ein N-Vinylpyrrolidon ist, das ohne Verwendung von Acetylen als Ausgangsmaterial gewonnen wurde.

DE 101 04 740 A 1

# DE 101 04 740 A 1

## Beschreibung

### HINTERGRUND DER ERFINDUNG

5

#### A. TECHNISCHES GEBIET

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren für ein Vinylpyrrolidon-Polymer.

#### B. STAND DER TECHNIK

10

Vinylpyrrolidon-Polymere, wie beispielsweise Poly(vinylpyrrolidon)- und Vinylpyrrolidon-Copolymere finden auf verschiedenen Gebieten, wie beispielsweise der Medizin, der kosmetischen Mittel, der Hafkleber oder Klebstoffe, Farben, Dispersionsmittel, Tinten und elektronischen Teilen, breite Anwendung, weil die Vinylpyrrolidon-Polymeren die Vorteile und Vorteile der Biokompatibilität, Sicherheit, Hydrophilie usw. aufweisen. Zusätzlich sind vernetzte Produkte der Vinylpyrrolidon-Polymeren als wasserabsorbierende Harze für verschiedene Anwendungen brauchbar, die eine Wasseraufnahme und/oder Wasserrückhaltung erfordern, beispielsweise für Einwegwindeln.

Bis jetzt wird N-Vinylpyrrolidon, wie es zur Herstellung der Vinylpyrrolidon-Polymeren verwendet wird, beispielsweise industriell durch ein Verfahren erzeugt, das den Schritt umfaßt, eine Reaktion zwischen 2-Pyrrolidon und Acetylenen durchzuführen (Reppé-Verfahren), oder wird durch ein Verfahren erzeugt, das den Schritt umfaßt, eine Dehydrierungsreaktion von N-Hydroxyethylpyrrolidon durchzuführen. Zusätzlich werden sowohl 2-Pyrrolidon als auch N-Hydroxyethylpyrrolidon, die die Ausgangsstoffe des N-Vinylpyrrolidons in diesen Herstellungs-Verfahren sind, üblicherweise aus  $\gamma$ -Butyrolacton gewonnen, und es ist bekannt, dieses  $\gamma$ -Butyrolacton herzustellen beispielsweise (1) durch ein Verfahren, das den Schritt umfaßt,  $\gamma$ -Butyrolacton durch 1,4-Butandiol aus Acetylen und Formaldehyd zu gewinnen, (2) durch ein Verfahren, das den Schritt umfaßt,  $\gamma$ -Butyrolacton durch 1,4-Butandiol aus Butadien und Essigsäure zu gewinnen, oder (3) durch ein Verfahren, das den Schritt umfaßt, eine Hydrierungsreaktion von Maleinsäureanhydrid durchzuführen.

Jedoch ist es in vielen Fällen, in denen das durch diese Verfahren gewonnene N-Vinylpyrrolidon polymerisiert wird, schwierig, das Molekulargewicht des sich ergebenden Polymeren zu erhöhen, oder es bleibt eine große Menge an Monomeren zurück. Derartige Nachteile verringern nicht nur die Reinheit oder den Ertrag des sich ergebenden Vinylpyrrolidon-Polymeren, sondern bringen auch Probleme mit sich, wie beispielsweise eine Gebrauchsbeschränkung oder Produktivitätsverminderung. Überdies sind die vorgenannten Nachteile beispielsweise in dem Fall, in dem das sich vernetzt wird, um es in ein wasserabsorbierendes Harz umzuwandeln, Ursache für eine Verschlechterung der Harz-Eigenschaften, wie beispielsweise des Wasser-Absorptionsvermögens und der Gelstärke.

35

### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

#### A. AUFGABE DER ERFINDUNG

40

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Herstellungsverfahren für ein Vinylpyrrolidon-Polymer bereitzustellen, wobei das Verfahren die Gewinnung eines Vinylpyrrolidon-Polymeren ermöglicht, das ein erwünschtes Molekulargewicht aufweist und nur eine kleine Menge an Rest-Monomeren mit sich bringt, wobei das Vinylpyrrolidon-Polymer herausragende Eigenschaften sogar dann zeigen kann, wenn das Vinylpyrrolidon-Polymer beispielsweise vernetzt wird, um es in ein Wasser-absorbierendes Harz umzuwandeln.

45

#### B. OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

50

Die Erfinder haben sorgfältig geforscht, um die oben erwähnten Probleme zu lösen. Als ein Ergebnis richteten die Erfinder ihre Aufmerksamkeit auf die Tatsache, daß 2-Pyrrolidon oder N-Hydroxyethylpyrrolidon, das ein Ausgangsmaterial für die Synthese von N-Vinylpyrrolidon ist, üblicherweise aus  $\gamma$ -Butyrolacton gewonnen wird und sie haben dann herausgefunden, daß die Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon leicht behindert wird, wenn der  $\gamma$ -Butyrolacton-Gehalt in N-Vinylpyrrolidon mehr als eine bestimmte Menge ausmacht. Sie haben überdies herausgefunden, daß in dem Fall, in dem Acetylen als Ausgangsmaterial verwendet wird, wenn N-Vinylpyrrolidon gewonnen wird, beispielsweise in dem Fall, in dem Acetylen verwendet wird, wenn das  $\gamma$ -Butyrolacton hergestellt wird, das ein Zwischen-Ausgangsmaterial für N-Vinylpyrrolidon ist oder in dem Fall, in dem N-Vinylpyrrolidon durch Reaktion zwischen 2-Pyrrolidon und Acetylenen hergestellt wird, Nebenprodukte durch Kernmethylierung von N-Vinylpyrrolidon gebildet werden und die Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon behindern. Die vorliegende Erfindung wurde auf der Grundlage dieser Erkenntnisse fertiggestellt.

55

Dies soll bedeuten, daß ein Herstellungsverfahren für ein Vinylpyrrolidon-Polymer gemäß der vorliegenden Erfindung den Schritt umfaßt, einen polymerisierbaren Monomer-Bestandteil oder -Bestandteil, die N-Vinylpyrrolidon einschließen, zu polymerisieren, wobei:

- (1) Das verwendete N-Vinylpyrrolidon ein N-Vinylpyrrolidon mit einem  $\gamma$ -Butyrolacton-Gehalt von nicht mehr als 500 ppm ist; und/oder
- (2) das verwendete N-Vinylpyrrolidon ein N-Vinylpyrrolidon ist, das ohne Verwendung von Acetylen als Ausgangsmaterial gewonnen wurde.

65

Diese und weitere Aufgaben und Vorteile der folgenden Erfindung werden noch vollständiger aus der nachfolgenden ausführlichen Beschreibung ersichtlich.

## AUSFÜHLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Im folgenden erfolgt eine ausführliche Beschreibung einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

In der vorliegenden Erfindung ist es zunächst wichtig, N-Vinylpyrrolidon mit einem  $\gamma$ -Butyrolacton-Gehalt von nicht mehr als 500 ppm zu verwenden. Wenn N-Vinylpyrrolidon synthetisiert wird, existiert ein Fall, in dem  $\gamma$ -Butyrolacton im sich ergebenden N-Vinylpyrrolidon zurückbleibt, weil N-Vinylpyrrolidon üblicherweise durch  $\gamma$ -Butyrolacton erzeugt wird. In dem Fall, in dem der  $\gamma$ -Butyrolacton-Gehalt in N-Vinylpyrrolidon 500 ppm überschreitet, wird die Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon behindert. Das Verfahren zur Verringerung des  $\gamma$ -Butyrolacton-Gehalts auf nicht mehr als 500 ppm ist nicht besonders beschränkt. Jedoch kann beispielsweise im Herstellungsverfahren für N-Vinylpyrrolidon der  $\gamma$ -Butyrolacton-Gehalt in N-Vinylpyrrolidon durch Förderung der Umwandlung von  $\gamma$ -Butyrolacton unter Verwendung eines Überschusses an Ammoniak bezüglich  $\gamma$ -Butyrolacton im Falle der Herstellung von N-Vinylpyrrolidon durch 2-Pyrrolidon als ein Ausgangsstoff, oder durch Verwendung eines Überschusses an Ethanolamin bezüglich  $\gamma$ -Butyrolacton im Falle der Herstellung von N-Vinylpyrrolidon durch N-Hydroxyethylpyrrolidon als ein Ausgangsstoff, verringert werden. Zusätzlich kann der  $\gamma$ -Butyrolacton-Gehalt im N-Vinylpyrrolidon oder im 2-Pyrrolidon und N-Hydroxyethylpyrrolidon, die Ausgangsstoffe sind, durch herkömmliche Reinigungsverfahren wie beispielsweise Destillation und Kristallisation verringert werden.

Zweitens ist es bei der vorliegenden Erfindung wichtig, ohne Acetylen als Ausgangsmaterial gewonnenes N-Vinylpyrrolidon zu verwenden, wodurch nicht nur die Bildung von Nebenprodukten durch Kernmethylierung von N-Vinylpyrrolidon, nämlich N-Vinyl-3-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-4-methyl-2-pyrrolidon, und N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, gehemmt werden kann, sondern auch der negative Einfluß der Behinderung der Polymerisierung von N-Vinylpyrrolidon, der durch die obigen Nebenprodukte verursacht wird, vermieden werden kann. Ausführlicher dargestellt besteht eine Möglichkeit, daß Acetylen im Herstellungsverfahren für N-Vinylpyrrolidon in Schritten, wie beispielsweise nachstehend in (1) und (2), verwendet wird. Es ist jedoch wichtig, die Verwendung von Acetylen sowohl in:

- (1) einem Vinylierungs-Reaktionsschritt von 2-Pyrrolidon mit Acetylen, und
- (2) einem Syntheseschritt von 1,4-Butandiol aus Formaldehyd und Acetylen zu vermeiden, um  $\gamma$ -Butyrolacton zu gewinnen, das als ein Ausgangsstoff von 2-Pyrrolidon oder N-Hydroxyethylpyrrolidon verwendet wird, das wiederum ein Ausgangsmaterial für die Synthese von N-Vinylpyrrolidon darstellt.

Bei der vorliegenden Erfindung wird es am meisten bevorzugt, N-Vinylpyrrolidon zu verwenden, das einen  $\gamma$ -Butyrolacton-Gehalt von nicht mehr als 500 ppm aufweist und ohne Verwendung von Acetylen als Ausgangsmaterial gewonnen wird.

Es existiert keine spezielle Beschränkung im Herstellungsverfahren für N-Vinylpyrrolidon, wie es in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wenn dieses Verfahren das obige Verfahren ohne Verwendung von Acetylen ist. Jedoch schließt das Verfahren vorzugsweise eine Gasphasen-Dehydrierungsreaktion von N-Hydroxyethylpyrrolidon ein. Es wird weiterhin bevorzugt, daß ein aus Maleinsäureanhydrid gewonnenes Produkt als  $\gamma$ -Butyrolacton verwendet wird, das einen Ausgangsstoff für N-Hydroxyethylpyrrolidon darstellt. Das spezielle Verfahren zur Durchführung der Gasphasen-Dehydrierungsreaktion von N-Hydroxyethylpyrrolidon ist nicht speziell beschränkt und beispielsweise können Verfahren, wie sie in der JP-A-141402/1996 und im Japanischen Patent Nr. 2939433 beschrieben sind, übernommen werden.

Die Reinheit des vorher erwähnten N-Vinylpyrrolidons, wie es in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist vorzugsweise nicht weniger als 99,7% G/G. In dem Fall, in dem N-Vinylpyrrolidon mit einer Reinheit von weniger als 99,7% G/G polymerisiert wird, entstehen insofern Nachteile, als die Polymerisation des N-Vinylpyrrolidons durch den Einfluß anderer Unreinheiten als  $\gamma$ -Butyrolacton und durch das kernmethylierte N-Vinylpyrrolidon behindert wird, wobei die Unreinheiten bis jetzt nicht identifiziert worden sind.

Das Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt den Schritt des Polymerisierens eines polymerisierbaren Monomer-Bestandteils oder polymerisierbarer Monomer-Bestandteile, die das vorher erwähnte N-Vinylpyrrolidon einschließen. Es existiert keine spezielle Beschränkung bezüglich des polymerisierbaren Monomer-Bestandteils oder -Bestandteile, wenn sie zumindest das oben erwähnte N-Vinylpyrrolidon einschließen. Beispielsweise kann N-Vinylpyrrolidon entweder alleine oder in Kombination mit irgendeinem polymerisierbaren Monomer verwendet werden, das mit N-Vinylpyrrolidon copolymerisiert werden kann. Nebenbei bemerkt ist der N-Vinylpyrrolidon-Gehalt in den polymerisierbaren Monomer-Bestandteilen nicht speziell beschränkt, wenn ein anderes polymerisierbares Monomer als N-Vinylpyrrolidon mit N-Vinylpyrrolidon copolymerisiert wird, er beträgt vorzugsweise jedoch nicht weniger als 50% G/G, mehr bevorzugt nicht weniger als 90% G/G.

Das polymerisierbare Monomer, das mit N-Vinylpyrrolidon copolymerisiert werden kann, ist nicht speziell beschränkt. Spezielle Beispiele hierzu schließen ein: 1) (Meth)acrylatester wie beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat und Hydroxyethyl(meth)acrylat; 2) (Meth)acrylamid und Derivate hierzu wie beispielsweise N-Monomethyl(meth)acrylamid, N-Monoethyl(meth)acrylamid und N,N-Dimethyl(meth)acrylamid; 3) basische ungesättigte Monomere, wie beispielsweise Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, Vinylpyridin, und Vinylimidazol und deren Salze oder quaternisierte Produkte; 4) Vinylamide wie beispielsweise Vinylformamid, Vinylacetamid und Vinyloxazolidon; 5) Carboxylgruppen-enthaltende ungesättigte Monomere, wie beispielsweise (Meth)acrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und Fumarsäure und deren Salze; 6) ungesättigte Anhydride wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid; 7) Vinylester wie beispielsweise Vinylacetat und Vinylpropionat; 8) Vinylethylencarbonat und dessen Derivate; 9) Styrol und Derivate hierzu; 10) 2-Sulfoethyl(meth)acrylat und Derivate hierzu; 11) Vinylsulfonsäure und Derivate hierzu; 12) Vinylether wie beispielsweise Methylvinylether, Ethylvinylether und Butylvinylether; und 13) Olefine wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Octen und Butadien. Von diesen sind die Gruppen 1) bis 8) beispielsweise bezüglich der Copolymerisierbarkeit mit N-Vinylpyrrolidon besonders vorteilhaft. Was die obigen Monomere anbetrifft, kann nur eine Art oder irgendein Gemisch von zwei oder mehreren Arten mit N-Vinylpyrrolidon copolymerisiert werden.

- In der vorliegenden Erfindung wird insbesondere eine vernetzbare Monomer mit zumindest zwei polymerisierbaren Doppelbindungs-Gruppen pro Molekül vorzugsweise mit N-Vinylpyrrolidon copolymerisiert. Das vernetzbare Monomer kann zusammen mit den oben erwähnten verschiedenen polymerisierbaren Monomeren copolymerisiert werden. Wenn eine geeignete Menge des vernetzbaren Monomers mit N-Vinylpyrrolidon copolymerisiert wird, kann irgendeine 5 vernetzte Struktur zur Gewinnung eines wasser-absorbierenden Harzes mit Wasserunlöslichkeit und/oder Wasserquellbarkeit gebildet werden. Das wasserabsorbierende Harz ist als wasserabsorbierendes Mittel für verschiedene Anwendungen brauchbar, die eine Wasserabsorption und/oder Wasserzurückhaltung erfordern, beispielsweise bei Einwegwindeln.
- Spezielle Beispiele der obigen vernetzbaren Monomere schließen N,N'-Methylenbis(meth)acrylamid, N,N'-Methylenbis(N-vinylalkylamide), (Poly)ethylenglycoldi(meth)acrylat, (Poly)propylenglycoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Glyceroltri(meth)acrylat, Glycerolacrylatmethacrylat, Ethylenoxid 10 denaturiertes Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythritoltetra(meth)acrylat, Dipentaerythritolhexa(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triallylphosphat, Triallylamin, Poly(meth)allyloxyalkane, Divinylbenzol, Divinyltoluol, Divinylxylol, Divinylnaphthalen, Divinylether, Divinylketon, Trivinylbenzol, Tolylenediisocyanat und Hexamethylenendiisocyanat ein. Diese können jeweils entweder alleine oder in Kombination miteinander verwendet werden.
- 15 Die verwendete Menge der oben genannten vernetzten Monomere ist nicht besonders beschränkt und kann in geeigneter Weise an die beabsichtigten Verwendungen angepaßt werden. Wenn beispielsweise 0,0001 bis 10 Gewichtsteile (vorzugsweise 0,01 bis 1 Gewichtsteil) des vernetzbaren Monomers mit 100 Gewichtsteilen N-Vinylpyrrolidon copolymerisiert werden, kann ein vernetztes Polymer gewonnen werden, das eine ausgezeichnete Wasserabsorptionsfähigkeit und Gelstärke aufweist.
- 20 Das Polymerisations-Reaktionsverfahren in der vorliegenden Erfindung ist nicht besonders beschränkt. Beispielsweise kann die Polymerisations-Reaktion durch herkömmliche Polymerisationsverfahren durchgeführt werden, wie beispielsweise Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation und Fällungspolymerisation.
- Was die in der oben erwähnten Polymerisations-Reaktion verwendeten Lösungsmittel anbetrifft, wird Wasser bevorzugt. Jedoch kann auch ein Lösungsmittel verwendet werden, das wasserlöslich ist, indem es mit Wasser vermischt wird.
- 25 Beispiele eines derartigen Lösungsmittels schließen zumindest einen Alkohol ein, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol und Diethylenglykol besteht. Insbesondere dann, wenn ein gemischtes Lösungsmittel verwendet wird, das durch Mischen von Wasser mit einem Lösungsmittel wie beispielsweise Isopropanol oder n-Butanol gewonnen wird, bestehen dahingehend Vorteile, daß Nebenreaktionen gehemmt werden, weil der Siedepunkt von Wasser, nämlich die Polymerisationstemperatur, wegen der azeotropen Funktion niedrig wird.
- 30 Wenn die oben erwähnte Polymerisations-Reaktion durchgeführt wird, sind die Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise die Reaktionstemperatur und der Druck, nicht besonders beschränkt. Es wird beispielsweise bevorzugt, daß die Reaktionstemperatur im Bereich von 20 bis 150°C liegt und daß der Druck im Reaktionssystem normaler oder reduzierter Druck ist.
- Wenn die oben erwähnte Polymerisations-Reaktion durchgeführt wird, kann ein Polymerisationsstarter verwendet 35 werden. Es existiert keine besondere Beschränkung hinsichtlich des Polymerisationsstarters, wenn der Starter aufgrund des Erhitzen Radikale erzeugen kann. Jedoch wird ein wasserlöslicher Starter, der sich in Wasser in einer Konzentration von nicht weniger als 5% G/G bei Raumtemperatur gleichförmig löst, bevorzugt. Spezielle Beispiele hiervon schließen ein: Peroxide, wie beispielsweise Wasserstoffperoxid und t-Butylhydroperoxid, Azo-Verbindungen, wie beispielsweise 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-methyl-N-phenylpropionamid]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-(N-allylamidino)propan]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-(5-hydroxy-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yl)propan]dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid], Persulfat-Salze wie beispielsweise Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat und Natriumpersulfat, und Starter vom Redox-Typ, die durch Kombinationen von Oxidationsmitteln und Reduktionsmitteln Radikale erzeugen, wie beispielsweise Kombinationen aus: Ascorbinsäure und Wasserstoffperoxid, Natriumsulfat und t-Butylhydroperoxid, und Persulfatsalze und Metallsalze. Diese können entweder jeweils alleine oder in Kombination miteinander verwendet werden.
- 45 Die verwendete Menge des Polymerisationsstarters ist nicht besonders beschränkt, sie liegt jedoch vorzugsweise im Bereich von 0,002 bis 15% G/G, mehr bevorzugt von 0,01 bis 5% G/G des (der) polymerisierbaren Monomerbestandteils oder Monomerbestandteile.
- 50 Wenn die oben erwähnte Polymerisations-Reaktion durchgeführt wird, können herkömmliche basische pH-Einstellungsmittel verwendet werden, um die Polymerisationsreaktion zu unterstützen oder um eine Hydrolyse von N-Vinylpyrrolidon zu verhindern. Der Zusatz des pH-Einstellungsmittels kann durch irgendein Verfahren durchgeführt werden. Beispielsweise kann das pH-Einstellungsmittel im Anfangsstadium der Polymerisation zugefügt werden oder nach und nach während der Polymerisation dem System zugesetzt werden. Spezielle Beispiele des pH-Einstellungsmittels schließen Ammoniak, aliphatische Amine, aromatische Amine, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid ein. Von diesen wird Ammoniak besonders bevorzugt. Diese können entweder jeweils alleine oder in Kombination miteinander verwendet werden. Wenn ein pH-Einstellungsmittel verwendet wird, ist dessen Menge nicht besonders beschränkt, jedoch wird das pH-Einstellungsmittel vorzugsweise so verwendet, daß der pH der Lösung während der Polymerisation sich im Bereich von 5 bis 10, mehr bevorzugt 7 bis 9 bewegen wird.
- 55 Wenn die oben erwähnte Polymerisations-Reaktion durchgeführt wird, können herkömmliche Übergangsmetallsalze verwendet werden, um beispielsweise die Polymerisationsreaktion zu unterstützen. Spezielle Beispiele des Übergangsmetallsalzes schließen Carbonsäuresalze oder Kupferchloride, Eisenchloride, Kobalt- und Nickelchloride ein. Diese können entweder jeweils alleine oder in Kombination miteinander verwendet werden. Wenn Übergangsmetallsalze verwendet werden, ist ihre Menge nicht besonders beschränkt, sie bewegt sich jedoch vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 20.000 ppb, mehr bevorzugt 1 bis 5.000 ppb im Gewichtsverhältnis zu dem (den) polymerisierbaren Monomer-Bestandteil oder Monomerbestandteilen.
- 60 Wenn die oben erwähnte Polymerisationsreaktion durchgeführt wird, kann irgendein Kettenübertragungsmittel oder Puffermittel falls notwendig verwendet werden, zusätzlich zu dem oben erwähnten Polymerisationsstarter und, wenn es

# DE 101 04 740 A 1

der Anlaß verlangt, zusätzlich zu dem oben erwähnten pE-Einstellmittel oder dem Übergangsmetallsalz verwendet werden.

Wenn die oben erwähnte Polymerisationsreaktion durchgeführt wird, ist das Verfahren zum Zusatz der oben erwähnten, zuzuführenden Bestandteile nicht besonders beschränkt, jedoch kann der Zusatz durch irgendein Verfahren wie beispielsweise eines vom diskontinuierlichen Typ oder vom kontinuierlichen Typ durchgeführt werden.

5

## (Wirkungen und Vorteile der Erfindung)

Das Herstellungsverfahren für ein Vinylpyrrolidon-Polymer gemäß der vorliegenden Erfindung verhindert, daß die Polymerisations-Reaktion von N-Vinylpyrrolidon durch Nebenprodukte (wie sie beispielsweise durch Kermethylierung von N-Vinylpyrrolidon gebildet werden) oder  $\gamma$ -Butyrolacton behindert werden und macht es deswegen möglich, ein Vinylpyrrolidon-Polymer zu erhalten, das ein erwünschtes Molekulargewicht aufweist und nur eine kleine Menge an Rest-Monomeren einschließt, wobei das Vinylpyrrolidon-Polymer ausgezeichnete Eigenschaften sogar dann zeigen kann, wenn das Vinylpyrrolidon-Polymer beispielsweise vernetzt wird, um es in ein wasserabsorbierendes Harz umzuwandeln.

10

15

## AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung durch die folgenden Beispiele einiger bevorzugter Ausführungsformen im Vergleich mit Vergleichsbeispielen, die nicht erfundungsgemäß sind, spezieller veranschaulicht. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht darauf beschränkt.

20

N-Vinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon-Polymere, die in den Beispielen und in den Vergleichsbeispielen gewonnen wurden, wurden durch die folgenden Verfahren untersucht:

25

(K-Wert des Vinylpyrrolidon-Polymer): Das Vinylpyrrolidon-Polymer wurde in Wasser in einer Konzentration von 1% G/G gelöst und die Viskosität der sich ergebenden Lösung wurde bei 25°C mit einem Kapillarviskosimeter gemessen und der K-Wert wurde aus der gemessenen Viskosität und der unten erwähnten Fikentscher-Gleichung errechnet. Man kann sagen, daß, je höher der K-Wert ist, desto höher das Molekulargewicht ist.

25

$$(\log \eta_{rel})/C = [(75K_0^2)/(1+1.5K_0C)] + K_0$$

30

$$K = 1000K_0$$

wobei:

C die Menge des Vinylpyrrolidon-Polymers in Gramm in 100 ml Lösung anzeigt;  
 $\eta_{rel}$  die Viskosität der Lösung für das Lösungsmittel anzeigt.

35

(Zusammensetzung der Verunreinigungen und Reinheit von N-Vinylpyrrolidon und die Menge von nicht umgesetztem Rest-N-Vinylpyrrolidon): Diese wurde durch Flüssigkeitschromatographie unter den nachfolgenden Bedingungen gemessen:

35

Säule: "CAPCELL PAC C 18 UG12" hergestellt von Shiseido Co., Ltd.

40

Lösungsmittel: 20 mmol/l, Lösung umfassend wäßrige Natrium 1-heptansulfonat-Lösung/Methanol (Volumenverhältnis: 95/5)

Temperatur: 20°C

40

Durchflußgeschwindigkeit: 0,1 ml/min

### [Herstellungsbeispiel 1 von N-Vinylpyrrolidon]

45

Roh-N-Vinylpyrrolidon wurde durch Durchführen einer Gasphasendehydrierungsreaktion von N-(2-Hydroxyethyl)-2-pyrrolidon gewonnen, das aus Maleinsäureanhydrid als Ausgangsmaterial gewonnen wurde. Dieses Roh-N-Vinylpyrrolidon wurde durch Destillation gereinigt, so daß das Entfernung-Verhältnis des Anfangsdestillats 20% G/G der Originalflüssigkeit der Destillation ist und daß der Ertrag 60% G/G der originalen Flüssigkeit der Destillation sein würde, wodurch N-Vinylpyrrolidon (NVP-A1) mit Unreinheiten gewonnen wurde, deren Zusammensetzung in Tabelle 1 dargestellt ist.

50

### [Herstellungsbeispiel 2 von N-Vinylpyrrolidon]

55

N-Vinylpyrrolidon (NVP-A2) mit einer Zusammensetzung von Unreinheiten, wie sie in Tabelle 1 dargestellt ist, wurde auf dieselbe Weise wie in Herstellungsbeispiel 1 gewonnen, außer daß das Roh-N-Vinylpyrrolidon durch Destillation gereinigt wurde, um das Entfernung-Verhältnis des Anfangsdestillats auf 10% G/G der ursprünglichen Flüssigkeit des Destillats einzustellen und um den Ertrag auf 70% G/G der Originalflüssigkeit der Destillation einzustellen.

55

### [Vergleichs-Herstellungsbeispiel 1 von N-Vinylpyrrolidon]

60

N-Vinylpyrrolidon (NVP-B) mit einer Zusammensetzung an Unreinheiten, wie sie in Tabelle 1 dargestellt ist, wurde durch Zusatz von  $\gamma$ -Butyrolacton zu N-Vinylpyrrolidon) in einem Verhältnis von 520 ppm hierzu gewonnen (NVP-A1) (gewonnen in Herstellungsbeispiel 1).

65

### [Vergleichs-Herstellungsbeispiel 2 von N-Vinylpyrrolidon]

N-Vinylpyrrolidon (NVP-C) mit einer Zusammensetzung an Unreinheiten, wie sie in Tabelle 1 dargestellt ist, wurde

# DE 101 04 740 A 1

auf demselben Weg wie in Herstellungsbeispiel 1 gewonnenen, außer daß das Roh-N-Vinylpyrrolidon durch Destillation gereinigt wurde, so daß das Entfermungs-Verhältnis des Anfangsdestillats 3% G/G der originalen Flüssigkeit der Destillation sein würde und so daß der Ertrag 77% G/G der originalen Flüssigkeit der Destillation sein würde.

5

## [Vergleichs-Herstellungsbeispiel 3 von N-Vinylpyrrolidon]

N-Vinylpyrrolidon (NVP-D) mit einer Zusammensetzung an Unreinheiten, wie sie in Tabelle 1 dargestellt ist, wurde auf demselben Weg wie in Herstellungsbeispiel 1 gewonnenen, außer daß Roh-N-Vinylpyrrolidon durch Durchführung einer Gasphasen-Dehydrierungsreaktion von N-(2-Hydroxyethyl)-2-Pyrrolidon gewonnen wurde, das aus  $\gamma$ -Butyrolacton als Ausgangsmaterial gewonnen wurde, das wiederum durch das Acetylen-Verfahren gewonnen wurde.

10

## [Vergleichs-Herstellungsbeispiel 4 von N-Vinylpyrrolidon]

N-Vinylpyrrolidon (NVP-E) mit einer Zusammensetzung an Unreinheiten, wie sie in Tabelle 1 dargestellt ist, wurde durch Durchführung einer Reaktion zwischen 2-Pyrrolidon und Acetylen gewonnenen, wobei 2-Pyrrolidon aus  $\gamma$ -Butyrolacton als Ausgangsmaterial gewonnen wurde, das wiederum durch das Acetylen-Verfahren gewonnen wurde.

15

Tabelle 1

	Herstellungsbeispiel 1 (NVP-A1)	Herstellungsbeispiel 2 (NVP-A2)	Vergleichs-Herstellungs-Beispiel 1 (NVP-B)	Vergleichs-Herstellungs-Beispiel 1 (NVP-C)	Vergleichs-Herstellungs-Beispiel 1 (NVP-D)	Vergleichs-Herstellungs-Beispiel 1 (NVP-E)
20						
25	2-Py (ppm)	260	600	260	1200	300
30	GBL (ppm)	180	420	700	900	780
35	3Me-NVP (ppm)	N.N.	N.N.	N.N.	N.N.	1100
40	4Me-NVP (ppm)	N.N.	N.N.	N.N.	N.N.	1000
45	5Me-NVP (ppm)	N.N.	N.N.	N.N.	N.N.	700
50	Andere (ppm)	330	600	330	1050	90
55	Wasser (ppm)	300	500	300	520	170
60	Reinheit von NVP (% G/G)	99,89	99,77	99,84	99,63	99,55
65						99,66

2-Py: 2-Pyrrolidon

GBL:  $\gamma$ -Butyrolacton

3Me-NVP: N-Vinyl-3-methyl-2-pyrrolidon

4Me-NVP: N-Vinyl-4-methyl-2-pyrrolidon

5Me-NVP: N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon

NVP: N-Vinylpyrrolidon

N.N.: Nicht mehr als die Nachweisgrenze (nicht nachweisbar)

## [Beispiel 1]

60

Zuerst wurde ein Kolben (Fassungsvermögen: 500 ml) mit 270 g Wasser und 0,6 g einer wäßrigen 10 ppm Kupferacetatlösung beschickt, der mit einem Rührer, einem Monomer-Vorratstank, einem Thermometer, einem Kondensiergerät und einem Stickstoffgas-Einleitungsrohr ausgestattet war, und das Stickstoffgas wurde eingeleitet und der Kolben unter Rühr-Bedingungen erhitzt, um die Innentemperatur des Kolbens auf 100°C einzustellen. Als Nächstes wurden jeweils 3 g einer 2%igen wäßrigen Ammoniak-Lösung, 21 g N-Vinylpyrrolidon (NVP-A1) (wie in Herstellungsbeispiel 1 gewonnen), und 1 g 4%ige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung dem Kolben 6 mal in Intervallen von 5 Minuten zugeführt, um eine Polymerisation durchzuführen. Das Reaktionsgemisch wurde bei derselben Temperatur wie oben für zwei Stunden gerührt, um die Polymerisation abzuschließen, wodurch eine wäßrige Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung gewonnen

# DE 101 04 740 A 1

wurde. Die Menge an nicht umgesetztem Rest-N-Vinylpyrrolidon in der sich ergebenden wäßrigen Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung betrug 2 ppm. Zusätzlich betrug der K-Wert der sich ergebenden wäßrigen Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung 30.

## [Beispiel 2]

Eine wäßrige Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung wurde durch Durchführen einer Polymerisation auf dem selben Weg wie in Beispiel 1 gewonnenen, außer daß N-Vinylpyrrolidon (NVP-A2), wie es im Herstellungsbeispiel 2 gewonnen wurde, verwendet wurde. Die Menge an nicht umgesetztem Rest-N-Vinylpyrrolidon in der sich ergebenden wäßrigen Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung betrug 7 ppm. Zusätzlich betrug der K-Wert der sich ergebenden wäßrigen Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung 29.

5

10

## [Vergleichsbeispiel 1]

Eine wäßrige Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung wurde durch Durchführen einer Polymerisation auf dem selben Weg wie in Beispiel 1 gewonnenen, außer daß N-Vinylpyrrolidon (NVP-B), wie es im Vergleichs-Herstellungsbeispiel 1 gewonnen wurde, verwendet wurde. Die Menge an nicht umgesetztem Rest-N-Vinylpyrrolidon in der sich ergebenden wäßrigen Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung betrug 18 ppm. Zusätzlich betrug der K-Wert der sich ergebenden wäßrigen Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung 28.

15

20

## [Vergleichsbeispiel 2]

Eine wäßrige Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung wurde durch Durchführen einer Polymerisation auf dem selben Weg wie in Beispiel 1 gewonnenen, außer daß N-Vinylpyrrolidon (NVP-C), wie es im Vergleichs-Herstellungsbeispiel 2 gewonnen wurde, verwendet wurde. Die Menge an nicht umgesetztem Rest-N-Vinylpyrrolidon in der sich ergebenden wäßrigen Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung betrug 39 ppm. Zusätzlich betrug der K-Wert der sich ergebenden wäßrigen Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung 27.

25

25

## [Vergleichsbeispiel 3]

30

35

Eine wäßrige Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung wurde durch Durchführen einer Polymerisation auf dem selben Weg wie in Beispiel 1 gewonnenen, außer daß N-Vinylpyrrolidon (NVP-D), wie es in Vergleichs-Herstellungsbeispiel 3 gewonnen wurde, verwendet wurde. Die Menge an nicht umgesetztem Rest-N-Vinylpyrrolidon in der sich ergebenden wäßrigen Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung betrug 48 ppm. Zusätzlich betrug der K-Wert der sich ergebenden wäßrigen Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung 25.

## [Vergleichsbeispiel 4]

30

35

Eine wäßrige Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung wurde durch Durchführen einer Polymerisation auf dem selben Weg wie in Beispiel 1 gewonnenen, außer daß N-Vinylpyrrolidon (NVP-E), wie es in Vergleichs-Herstellungsbeispiel 4 gewonnen wurde, verwendet wurde. Die Menge an nicht umgesetztem Rest-N-Vinylpyrrolidon in der sich ergebenden wäßrigen Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung betrug 52 ppm. Zusätzlich betrug der K-Wert der sich ergebenden wäßrigen Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung 25.

40

40

## [Beispiel 3]

45

50

55

Zuerst wurde derselbe Kolben wie derjenige, der in Beispiel 1 verwendet wurde, mit 320 g Wasser beschickt und darauf wurde Stickstoffgas eingeleitet und der Kolben unter Rührbedingungen erhitzt, um die Innentemperatur des Kolbens auf 70°C einzustellen. Als nächstes wurden 80 g N-Vinylpyrrolidon (NVP-A1) (wie es in Herstellungsbeispiel 1 gewonnen wurde) und 0,16 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid dem System über eine Zeitspanne von 30 Minuten zugeführt, um eine Polymerisation durchzuführen. Nachdem das Reaktionsgemisch zwei Stunden lang bei derselben Temperatur wie oben erhitzt wurde, wurde die Innentemperatur auf 100°C erhöht und darauf wurde das Reaktionsgemisch für eine weitere Stunde erhitzt, um die Polymerisation abzuschließen, wodurch eine wäßrige Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung gewonnen wurde. Die Menge an nicht umgesetztem Rest-N-Vinylpyrrolidon in der sich ergebenden wäßrigen Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung betrug 82 ppm. Zusätzlich betrug der K-Wert der sich ergebenden wäßrigen Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung 91.

## [Vergleichsbeispiel 5]

50

55

Eine wäßrige Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung wurde durch Durchführen einer Polymerisation in derselben Weise wie in Beispiel 3 gewonnenen, außer daß N-Vinylpyrrolidon (NVP-C), wie es in Vergleichs-Herstellungsbeispiel 2 gewonnen wurde, verwendet wurde. Die Menge an nicht umgesetztem Rest-N-Vinylpyrrolidon in der sich ergebenden wäßrigen Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung betrug 390 ppm. Zusätzlich betrug der K-Wert der sich ergebenden wäßrigen Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung 89.

60

65

## [Vergleichsbeispiel 6]

Eine wäßrige Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung wurde durch Durchführen einer Polymerisation auf dem selben Weg wie

# DE 101 04 740 A 1

in Beispiel 3 gewonnenen, außer daß N-Vinylpyrrolidon (NVP-E), wie es in Vergleichsbeispiel 4 gewonnen wurde, verwendet wurde. Die Menge an nicht umgesetztem Rest-N-Vinylpyrrolidon in der sich ergebenden wäßrigen Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung betrug 620 ppm. Zusätzlich betrug der K-Wert der sich ergebenden wäßrigen Poly(vinylpyrrolidon)-Lösung 86.

5

## [Beispiel 4]

Eine wäßrige Monomerlösung, die 30 Gewichtsteile N-Vinylpyrrolidon (NVP-A1) (wie es in Herstellungsbeispiel 1 gewonnen wurde), 0,053 Gewichtsteile Tetraallyloxyethan und 70 Gewichtsteile Wasser umfasste, wurde hergestellt, und darin gelöster Sauerstoff wurde verdrängt, indem man durch die Lösung Stickstoff hindurchperlen ließ. Die sich ergebende wäßrige Monomerlösung wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 50°C erhitzt und darauf wurden 0,027 Gewichtsteile 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (Polymerisationsstarter) zugesetzt, mit dem Ergebnis, daß eine Polymerisation nach zwei Stunden begann und daß eine Gelbildung nach 3 Stunden und 30 Minuten eintrat. Nach der Gelbildung wurde die Innentemperatur des Systems auf 80°C erhöht und die Reaktion wurde nach 5 Stunden und 30 Minuten ab dem Zusatz des Polymerisationsstarters beendet. Das sich ergebende Hydrogel-Polymer wurde in kleine Stücke geschnitten und dann in einem Heißlufttrockner bei 150°C für 2 Stunden getrocknet und darauf pulverisiert. Das pulverisierte Produkt wurde in das, was durch ein Drahtgeflecht von 850 µm hindurchging, klassifiziert, wodurch ein wasserabsorbierendes Poly(vinylpyrrolidon)-Polymer gewonnen wurde. Das sich ergebende Polymer konnte 21,8% G/G physiologischer Salzlösung (0,9% wäßrige Natriumchloridlösung) bezüglich des Eigengewichts dieses Polymers absorbieren und halten.

## [Vergleichsbeispiel 7]

Eine Polymerisationsreaktion wurde auf demselben Weg wie in Beispiel 4 durchgeführt, außer das N-Vinylpyrrolidon (NVP-E), wie es in Vergleichsherstellungsbeispiel 4 gewonnen wurde, verwendet wurde. Die Reaktion war nach 5 Stunden und 30 Minuten ab dem Zusatz des Polymerisationsstarters in ähnlicher Weise wie in Beispiel 4 abgeschlossen. Jedoch war die Polymerisationsgeschwindigkeit geringer als diejenige im Beispiel 4 und das sich ergebende Hydrogel-Polymer war weicher als dasjenige, das in Beispiel 4 gewonnen wurde. Dieses Hydrogel-Polymer wurde geschnitten, getrocknet und pulverisiert und in derselben Weise wie in Beispiel 4 klassifiziert, wodurch ein Vergleichs-Polymer erhalten wurde. Das sich ergebende Polymer konnte nur 7,7% G/G physiologische Salzlösung (0,9% wäßrige Natriumchlorid-Lösung) bezüglich des Eigengewichts dieses Polymers absorbieren und halten.

Verschiedene Einzelheiten der Erfindung können verändert werden, ohne von deren Geist oder Umfang abzuweichen. Überdies ist die vorhergehende Beschreibung der erfundungsgemäßen, bevorzugten Ausführungsformen nur für Veranschaulichungszwecke vorgesehen und nicht für den Zweck, die Erfindung wie sie durch die beigefügten Ansprüche und deren Äquivalente definiert ist, einzuschränken.

## Patentansprüche

1. Herstellungsverfahren für ein Vinylpyrrolidon-Polymer, umfassend den Schritt, einen polymerisierbaren Monomer-Bestandteil oder -Bestandteile, einschließlich N-Vinylpyrrolidon, zu polymerisieren, wobei das verwendete N-Vinylpyrrolidon ein N-Vinylpyrrolidon mit einem γ-Butyrolacton-Gehalt von nicht mehr als 500 ppm ist.
2. Herstellungsverfahren für ein Vinylpyrrolidon-Polymer, umfassend den Schritt, einen polymerisierbaren Monomer-Bestandteil oder -Bestandteile, einschließlich N-Vinylpyrrolidon, zu polymerisieren, wobei das verwendete N-Vinylpyrrolidon ein N-Vinylpyrrolidon ist, das ohne Verwendung von Acetylen als Ausgangsmaterial gewonnen wurde.
3. Herstellungsverfahren für ein Vinylpyrrolidon-Polymer nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das N-Vinylpyrrolidon ein N-Vinylpyrrolidon ist, das durch Durchführung einer Gasphasen-Dehydrierungsreaktion von N-Hydroxyethyl-pyrrolidon gewonnen wurde.
4. Herstellungsverfahren für ein Vinylpyrrolidon-Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das N-Vinylpyrrolidon eine Reinheit von nicht weniger als 99,7% G/G aufweist.
5. Herstellungsverfahren für ein Vinylpyrrolidon-Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem der polymerisierbare Monomer-Bestandteil oder die polymerisierbaren Monomer-Bestandteile weiterhin ein vernetzbares Monomer einschließen, und bei dem ein wasserunlösliches und/oder in Wasser quellbares Vinylpyrrolidon-Polymer gewonnen wird.

55

60

65